

172

Universidade Federal de Santa Catarina.
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química



Estudo do Comportamento da Oxidação de Óleo Mineral
Isolante

Aluna: Adriana Collares Laurentino
Orientador: Valfredo de Fávere
Co-orientador: Alexandre Rios Martins



03739513

Fevereiro/ 2003

Agradecimentos

A Deus.

Ao Fernando, que paciente aguardou o final desta jornada, privando-se em muitos momentos de minha companhia.

Aos meus pais e minha irmã, que sempre me apoiaram.

A todos os amigos da graduação, principalmente o Alexandre, a Deise e a Juliana, que sempre estiveram ao meu lado.

As professoras doutoras Tereza Cristina e Inês, que confiaram no meu potencial.

Aos professores doutores Valfredo de Fávère e Mauro Laranjeiras, que confiaram e me deram a chance de estagiar na CELESC.

Aos companheiros do laboratório de Físico-Química da CELESC: Alexandre, Nádía, Lisiê, Hugo e Sônia, que não mediram esforços na participação deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	V
RESUMO	VI
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – COMPOSIÇÃO DO ÓLEO MINERAL	2
2.1 – Hidrocarbonetos	5
2.2 – Não-hidrocarbonetos ou heterocompostos	6
3 – PROPRIEDADES DOS ÓLEOS MINERAIS ISOLANTES	6
4 – PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE	8
4.1 – Mecanismo em cadeia	9
4.2 – Decomposição dos hidroperóxidos	10
4.3 – A ação do DBPC	13
5 – VALORES LIMITES PARA ÓLEOS NOVOS E EM USO	14
5.1 – Especificações para o óleo mineral isolante tipo A-Naftênico	14
5.2 – Especificações para o óleo mineral isolante tipo B-Parafínico	15
5.3 – Tabela de valores limites para óleo em uso	16
6 – OBJETIVO GERAL	16
6.1 – Objetivos específicos	16
7 – MATERIAIS E MÉTODOS	17
7.1 – Reagentes e solventes	17
7.2 – Equipamentos	17
7.3 – Métodos	18
7.3.1 – Determinação da estabilidade à oxidação, empregando Art Lab	18
7.3.1.1 - Preparação do catalisador	18
7.3.1.2 – Envelhecimento da amostra	19
7.3.1.3 – Determinação do teor de borra	19
7.3.1.4 – Determinação do índice de neutralização	20
7.3.1.5 – Medida da tensão interfacial óleo-água	21
7.3.1.5.1 – Medida da tensão superficial da água	21
7.3.1.5.2 – Medida da tensão interfacial óleo-água	22

7.3.2 – Determinação da estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória	22
7.3.2.1 – Preparação do catalisador	22
7.3.2.2 – Execução do ensaio	22
7.3.2.3 – Determinação do índice de neutralização, empregando o método da bomba rotatória	23
7.3.2.4 – Medida da tensão interfacial óleo-água	24
7.3.2.5 – Determinação do teor de DBPC	24
8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
9 – CONCLUSÃO	29
10 - BIBLIOGRAFIA	30

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IN	Índice de neutralização
FP	Fator de perdas
RD	Rigidez dielétrica
TI	Tensão interfacial
DBPC	Diterciário-butilparacresol
NBR	Norma Brasileira Registrada
MB	Método Brasileiro
PCB	Bifenilas Policloradas
ppm	mg/kg
cST	mm ² /s
KV	Kilo Volts
CELESC	Centrais Elétricas de SC
dinas	10 ⁻⁵ newton
ASTM	American Society for Testing and Materials
ANP	Associação Nacional do Petróleo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
°C	Grau Celsius
%	Porcento
dinas/cm	mN/m

RESUMO

Este trabalho, tem dentre outros, o objetivo de estudar o comportamento da oxidação do óleo mineral isolante utilizado em equipamento elétricos. Na introdução procurou-se apresentar um panorama geral sobre os transformadores, características fundamentais do óleo, composição, propriedades e inibidores de oxidação do óleo mineral isolante. Através da estabilidade à oxidação (NBR 10504) e estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória (ASTM D2112), que envolvem ensaios de teor de borra, índice de neutralização, tensão interfacial e teor de DBPC, procurou-se mostrar o envelhecimento do óleo em relação ao tempo, sob alta temperatura, fluxo de oxigênio e catalisadores. A partir dos resultados obtidos, através dos ensaios, tanto do ensaio de estabilidade à oxidação, quanto do ensaio pelo método da bomba rotatória, observou-se que a medida que o óleo foi sendo oxidado, a tensão interfacial foi diminuindo e o índice de neutralização aumentando. O teor de borra aumentou e com os espectros de infravermelho observou-se o decréscimo da concentração do diterciário-butilparacresol (DBPC). Concluindo-se assim, que o óleo é extremamente sensível a altas temperaturas, presença de catalisador e oxigênio, fazendo com que o óleo sofra oxidação.

1 -INTRODUÇÃO:

Os transformadores elétricos são equipamentos chave nos sistemas de distribuição e transmissão de energia. São, portanto, essenciais para o padrão de vida e consumo do mundo contemporâneo. Qualquer que seja a matriz energética predominante nos diversos países, nuclear, hídrica ou fóssil, a transmissão e distribuição da energia gerada requer o uso dos transformadores.

Os transformadores são máquinas elétricas estáticas constituídas pelos seguintes componentes básicos: núcleo (chapas superpostas de liga aço-silício), bobinas (fios de cobre, revestidos por material isolante que poderá ser papel, vernizes ou resinas, ou combinações destes materiais), tanque (aço revestido por sistema de pintura adequada), estrutura de montagem da parte ativa (constituída pelo núcleo e bobinas) e outros componentes (soldas à base de estanho, materiais de fixação em resina, papelão, colas).

Nos transformadores, a passagem da corrente elétrica pelas espiras de material condutor da bobina primária induz um campo eletromagnético no núcleo de aço silício, que por sua vez, induz uma corrente elétrica na bobina do secundário. A relação de transformação obtida, será função do número de espiras existentes em cada bobina. Assim, será necessário garantir que não ocorra a passagem de corrente entre as espiras de uma mesma bobina, ou das bobinas para o núcleo e partes aterradas. O isolamento elétrico entre as espiras é feito por meio de papel ou outro isolante sólido, como os vernizes, colocado sobre a superfície do condutor (FERNANDES, 1992). A figura 1 ilustra um transformador de transmissão:

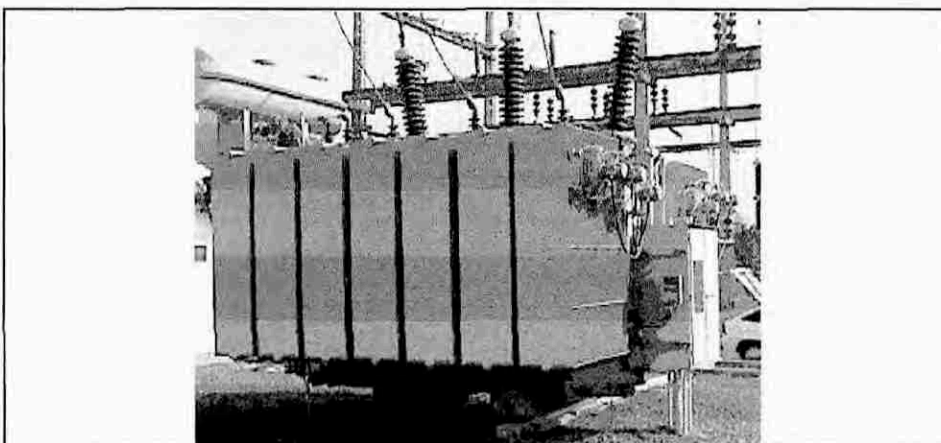


Figura 1 - Transformador de transmissão

A resistência elétrica dos condutores das bobinas causa, quando há passagem de corrente, o seu aquecimento. O calor assim gerado, irá causar a degradação térmica do material isolante e, portanto, é fácil observar que quanto mais eficientemente for removido maior será a vida útil do sistema (FERNANDES, 1992).

Vê-se que a principal função dos isolantes fluídos é a refrigeração das espiras de material condutor. Além disso, é fácil observar que quanto melhores forem as características isolantes do fluído utilizado, mais econômico poderá ser o projeto do sistema pela redução da quantidade do isolante sólido e pela diluição das distâncias entre espiras, entre bobinas e núcleo, e entre estes e as partes aterradas.

O desempenho confiável de um óleo mineral, em um sistema de isolamento, depende de certas propriedades, como: rigidez dielétrica suficiente para suportar as tensões elétricas impostas pelo serviço, facilidade de escoamento para que sua capacidade de circular e transferir calor não seja prejudicada e, resistência à oxidação adequada para assegurar uma vida útil satisfatória.

Os óleos minerais isolantes são produtos que sofrem degradação por esforços térmicos e elétricos, gerando produtos de decomposição que verificam a ocorrência de falhas nos equipamentos. Um transformador de transmissão pode conter entre cinco a quarenta mil litros de óleo mineral isolante, dependendo da potência e do projeto do transformador. O acompanhamento e a manutenção da qualidade do óleo isolante são etapas essenciais para assegurar uma operação confiável dos equipamentos elétricos garantindo a confiabilidade do fornecimento de energia. A experiência atual revela uma grande variedade de procedimentos e critérios (NBR 10576, 1988).

2 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE

O óleo mineral isolante utilizado em aparelhos elétricos (transformadores, disjuntores, reatores, religadores, etc.) é extraído do petróleo (MILAN MILASCH, 1984).

Sua composição e características dependem da natureza do petróleo do qual foi extraído e do processo empregado em sua preparação.

O petróleo cru pode ser de base parafínica, cujo produto final da destilação é a cera parafínica ou de base naftênica, cujos produtos finais da destilação são de natureza asfáltica.

Por uma simples análise é difícil concluir se um óleo é do tipo naftênico ou parafínico.

A tabela 1 mostra relações de composição que são admitidas numa tentativa de identificar o tipo de óleo isolante:

Tabela 1 - Composição de óleos naftênicos e parafínicos*

Tipo de óleo isolante	Compostos aromáticos (%)	Compostos naftênicos (%)	Compostos parafínicos (%)
Naftênico	11	47	42
Parafínico	8	29	63

* Naftênicos (ANP, 03/94)

* Parafínicos (ANP, 09/88)

A tabela 2 mostra os fatores de diferenciação dos óleos preparados no Brasil, pela Petrobrás.

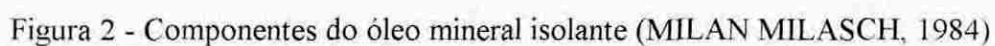
Tabela 2 - Fatores de diferenciação dos óleos*

Fatores	Óleo tipo B(parafínico)	Óleo tipo A(naftênico)
Densidade a 20°C	0,855 (máx)	0,880 (máx)
Ponto de fluidez (°C)	-15	<-40
Ponto de anilina (°C)	+88	+72
Índice de refração a 20°C	1,4850	1,4880

* Naftênicos (ANP, 03/94)

* Parafínicos (ANP, 09/88)

A figura 2 mostra os componentes do óleo mineral isolante:



Os óleos isolantes leves tem a seguinte composição média: os saturados têm até quatro anéis naftênicos, com uma média de dois anéis com cinco e seis membros. Os aromáticos mononucleares tem de um a três anéis naftênicos, com uma média de um a dois anéis naftênicos. Os aromáticos dinucleares têm dois anéis aromáticos e até dois anéis naftênicos, com uma média de um anel naftênicos. Os aromáticos trinucleares têm três anéis aromáticos e uma média de um anel naftênico.

Nestas fórmulas, R representa qualquer cadeia saturada de hidrocarbonetos; Y e Z representam qualquer estrutura de hidrocarbonetos, tanto parafínico como naftênico e qualquer resíduo de hidrocarbonetos condensados ou não-condensados, contendo no anel um heteroátomo (N,S ou O).

2.1 - HIDROCARBONETOS

a) Hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos: o óleo terá uma composição parafínica quando a proporção de hidrocarbonetos parafínicos for bem maior que a de hidrocarbonetos naftênicos. O inverso dará ao óleo uma composição naftênica. Os hidrocarbonetos parafínicos do óleo isolante têm como fórmula geral



b) Hidrocarbonetos naftênicos: tudo indica que o óleo possui uma mistura de hidrocarbonetos naftênicos, cujas moléculas tem cinco e seis anéis naftênicos, e cadeias laterais parafínicas e alifáticas.

c) Hidrocarbonetos aromáticos: os hidrocarbonetos aromáticos encontrados no óleo são monoculares e polinucleares, podendo estes últimos ser binucleares, trinucleares e tetranucleares.

d) Compostos de nitrogênio: compostos de cadeias fechadas. Suas moléculas possuem um átomo de nitrogênio (criseno, perilenos, pireno).

e) Compostos de enxofre: possuem um átomo de enxofre na molécula (sulfetos e tiofenos).

f) Compostos de oxigênio: fenólicos e heterocíclicos com um átomo de oxigênio na molécula. Os hidrocarbonetos saturados, quando oxidados, formam ácidos corrosivos e contribuem um pouco para mudar a cor do óleo e formar sedimentos, sendo por isso, indesejáveis sua existência no óleo isolante. No entanto, hidrocarbonetos saturados tem, boa resposta aos inibidores. Os hidrocarbonetos aromáticos tendem a formar sedimento durante oxidação do óleo, respondem menos aos inibidores e alteram a cor do óleo.

2.2 - NÃO-HIDROCARBONETOS OU HETEROCOMPOSTOS

a) Compostos de nitrogênio: os compostos de nitrogênio encontrados no óleo são muito instáveis, podem contribuir muito para a formação de sedimento e alterar a cor, além de ter uma fraca resposta aos inibidor. São considerados os compostos mais indesejáveis do óleo.

b) Composto de enxofre: são compostos de cadeia fechada com um átomo de enxofre, possuindo, também em sua molécula, cadeias ramificadas abertas. Testes convencionais de oxidação do óleo tem demonstrado que esses compostos contribuem para manter sua estabilidade. Os compostos aromáticos de enxofre termicamente estáveis são inibidores naturais do óleo (MILAN MILASCH, 1984).

3 - PROPRIEDADES DOS ÓLEOS MINERAIS ISOLANTES

APARÊNCIA: A aparência do óleo é significativa para detectar turvação ou sedimentos que podem indicar a presença de água livre, borra insolúvel, carbono, fibras, sujeiras, etc (ASTM D1524/84).

COR: o óleo novo tem uma cor amarela pálida e é transparente. A cor muda e escurece a medida em que o óleo vai se deteriorando (MB 351).

DENSIDADE: a densidade do óleo, normalmente está em torno de 0,9 g/ml a 15°C (NBR 7148).

ENXOFRE CORROSIVO: Estes compostos contribuem para manter a estabilidade do óleo e são termicamente estáveis, são considerados inibidores naturais do óleo (Norma MB-899).

ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO: É a resistência dos óleos minerais isolantes à oxidação, sob condições aceleradas de envelhecimento (NBR 10504).

FATOR DE PERDAS E RESISTIVIDADE: Consiste na determinação da tangente ou seno do ângulo de fase entre tensão e corrente quando se aplica uma tensão a 60Hz no óleo a analisar (NBR 12133).

ÍNDICE DE NEUTRALIZAÇÃO: O índice de neutralização de um óleo é uma medida dos constituintes ou contaminantes ácidos no óleo (MB-101/68- Método do indicador).

PONTO DE ANILINA: é a temperatura em que há a separação da anilina de uma mistura de anilina e óleo, o ponto de anilina está de certa forma relacionado com a propriedade de dissolver materiais com os quais entra em contato e com seu conteúdo aromático (MB 299).

PONTO DE FLUIDEZ: é a temperatura mais baixa na qual o óleo, em condições perfeitamente estabelecidas, escoar. A contaminação e a deterioração do óleo não tem influência sobre seu ponto de fluidez (MB 820).

PONTO DE FULGOR: é a menor temperatura na qual se formam vapores inflamáveis na superfície do óleo e são identificados pela formação de um lampejo quando em presença de uma chama. Os gases inflamáveis são perigosos, sendo assim, importante conhecer a temperatura em que se formam (MB 50).

RIGIDEZ DIELETRICA: é a tensão alternada na qual ocorre uma descarga disruptiva na camada de óleo situada entre dois eletrodos e em condições perfeitamente determinada. A rigidez dielétrica do óleo é pouco afetada pela água nele dissolvida. Por outro lado, a água livre em suspensão no óleo diminui acentuadamente sua rigidez dielétrica. No óleo deteriorado, a água livre tem maior possibilidade de ficar em suspensão que no óleo novo.

TENSÃO INTERFACIAL: é a força de atração entre as moléculas de dois líquidos. A superfície de separação entre o óleo e a água, é medida em dina/cm ou mN/m. Uma diminuição da tensão interfacial indica com antecedência em relação a outros métodos, o início da deterioração do óleo (NBR 6234).

TEOR DE INIBIDOR: Consiste em verificar a presença e o teor de aditivo antioxidante (DBP - di-terc-butil-fenol ou DBPC - di-terc-butil-paracresol) na amostra de óleo. O óleo isolante contendo este tipo de aditivo irá apresentar excelentes resultados no ensaio de estabilidade à oxidação, impedindo a verificação da real estabilidade química do produto original (NBR 12134).

TEOR DE PCB: A molécula do PCB (bifenila policloradas) é formada por dois anéis benzênicos condensados, dos quais dois ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de cloro. Uma concentração de PCB no óleo mineral isolante maior que 100 ppm reduz sua resistência às tensões de impulso. O teor de PCB é analisado por cromatografia gasosa (NBR 13882). Os óleos atualmente empregados em transformadores, contendo uma concentração de PCB acima de 50ppm são considerados contaminados.

VISCOSIDADE: é a resistência que o óleo oferece ao escoamento contínuo sem turbulência, inércia e outras forças. A quantidade de calor que o óleo é capaz de transferir, por hora, do transformador para o meio ambiente, depende da viscosidade (MB 293).

TEOR DE ÁGUA: Água em solução (dissolvida) pode ser determinada por meios físicos ou químicos e pode ou não afetar as propriedades elétricas dependendo do estado de deterioração do óleo. Um elevado teor de água acelera a deterioração química do papel isolante e é indicativo das condições operações indesejáveis, que requerem correções (NBR 10710) (ABNT NBR 10576, 1988).

4 - PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DO ÓLEO MINERAL ISOLANTE

O fator predominante do envelhecimento do óleo mineral isolante é a oxidação dos hidrocarbonetos, como visto, principais constituintes do óleo (LIPSHTEIN & SHAKHNOVICH, 1970).

Convém salientar, que os mecanismos de reação, propostos na literatura, para a oxidação dos hidrocarbonetos são especulações teóricas, várias proposições, mas nenhuma estudada com empenho suficiente para garantir sua veracidade.

De acordo com a teoria da peroxidação (na auto-oxidação), todas as moléculas de oxigênio combinam-se com o substrato. O oxigênio é então ativado durante este processo, que é caracterizado pela cisão de uma das ligações que unem os átomos de oxigênio no estado molecular.

Segundo Semenov, reações em cadeia produzem partículas ativas (radicais livres) na substância. Desta forma, a presença de um radical livre (formado por agitação térmica) é suficiente para excitar numerosos radicais livres por reações segundo o mecanismo em cadeia. Conclui-se que a velocidade da reação seja uma função exponencial com o tempo, a uma dada

temperatura, e que a velocidade da reação também aumenta com o aumento da temperatura de uma forma exponencial.

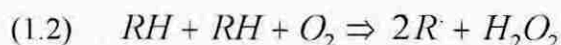
A oxidação de hidrocarbonetos em fase líquida ocorre com a participação dos seguintes radicais livres:

R^\cdot hidrocarbônico

RO_2^\cdot radicais peróxido

4.1 - Mecanismos em cadeia

A sequência de reações, segundo o mecanismo em cadeia, da oxidação dos hidrocarbonetos pode ser representado por:



O primeiro passo consiste na dissociação da molécula do hidrocarboneto em radical livre. o mecanismo de iniciação da reação em cadeia ocorre por reações de bi ou tri moleculares.

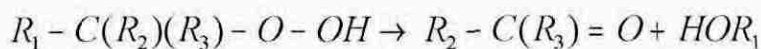
Para se produzir a ruptura da ligação R-H, como a de qualquer outra ligação, requer-se energia. A ruptura da ligação R-H produz-se de forma simétrica, ou seja, homoliticamente, e o átomo de carbono fica com um dos elétrons que formava a ligação covalente, gerando o radical

R , e o átomo de hidrogênio fica com o outro elétron, que em contato com outro átomo de hidrogênio gera a molécula de H_2 ou, em contato com hidrogênio e oxigênio molecular gerando água oxigenada (LIPSHTEIN & SHAKHNOVICH, 1970).

4.2 - Decomposição dos hidroperóxidos

Após a formação dos hidroperóxidos, muitos produtos de oxidação podem ser formados (WILSON, 1980).

Hidroperóxidos terciários



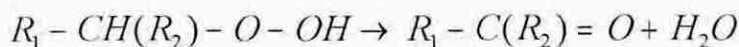
Cetona

Álcool



Álcool

Hidroperóxidos secundários



Cetona

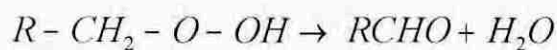
Água



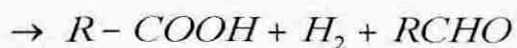
Ácido

Hidrocarboneto

Hidroperóxidos primários



Aldeído Água

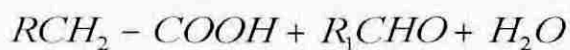
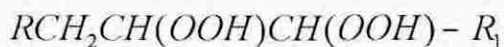


Ácido Aldeído

Finalmente, ocorrem reações de polimerização, onde várias moléculas reagem formando um composto de alto massa molar que se deposita sob a forma de borra.

Além das reações de decomposição dos hidroperóxidos, os peróxido podem (LIPSHTEIN & SHAKHNOVICH, 1970):

a) sofrer uma peroxidação secundária para formar polihidroperóxidos, os quais decompõem-se em ácidos, aldeídos e água.



b) tomar parte nas reações de polimerização oxidativa

4.3 - A ação do DBPC (diterciário-butilparacresol)

Inibidores do óleo são substâncias que evitam sua oxidação.

A inibição oxidativa é alcançada naturalmente ou pela adição de inibidores de oxidação.

O inibidor sintético muito usado é o diterciário-butilparacresol (DBPC). A ação do DBPC é mostrado através da figura 3:

O radical $ROO\cdot$ liberado da oxidação da molécula do hidrocarboneto reage com a molécula do DBPC. O fenol doa hidrogênio ao radical peróxido, formando um novo radical que é estabilizado por ressonância.

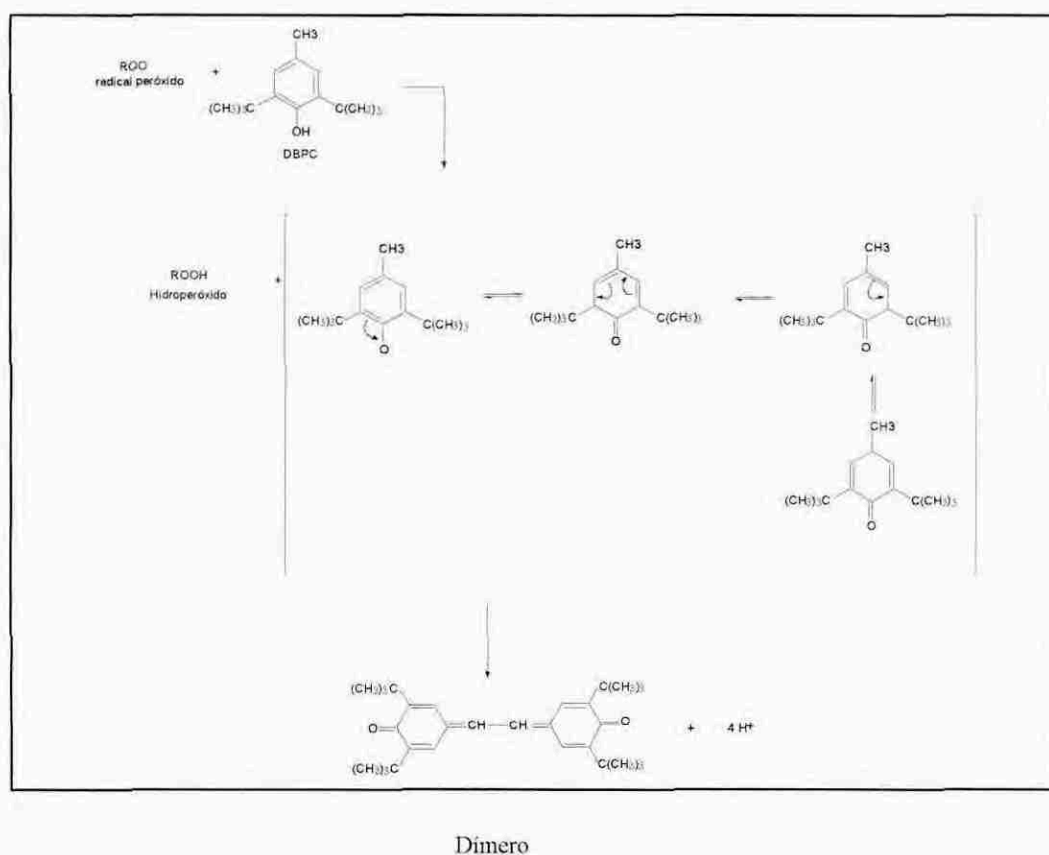


Figura 3 - Ação do DBPC frente ao radical peróxido (WILSON, 1980)

O dímero pode fornecer átomos de hidrogênio e continuar a agir como inibidor até sua completa exaustão.

O inibidor interrompe, portanto, as reações de oxidação do óleo após a primeira fase e os hidrocarbonetos saturados deixam de reagir até que se esgote todo o inibidor (WILSON, 1980).

5 - VALORES LIMITES PARA ÓLEOS NOVOS E EM USO

5.1 - Especificação para óleo mineral isolante tipo A-NAFTÊNICO

Os óleo minerais isolantes naftênicos novos, antes do contato com o equipamento, deverão atender as especificações da resolução da Regulamentação da Agência Nacional do Petróleo 03/94.

Tabela 3 - Especificações para óleo tipo A-Naftênico (ANP- 03/94)

Características	Unidades	Mínimo	Máximo	Métodos
Aparência	-	Claro, limpo e isento materiais		Visual
Cloretos	-	Ausente	Ausente	NBR 5779
Cor	-	-	1	MB 351
Densidade 20/4°C	-	0.861	0.900	NBR7148
Enxofre corrosivo	-	Não corrosivo	Não corrosivo	ABNT 899
Estabilidade à oxidação	-			NBR10504
I. neutralização	mgKOH/g óleo	-	0.4	
Borra	%massa	-	0.1	
F. perdas 90°C	%	-	20	
F. perdas 25°C	%	-	0.05	NBR 12133
F. perdas 90°C	%	-	0.4	NBR 12133
F. perdas 100°C	%	-	0.5	NBR 12133
I. neutralização	mgKOH/g óleo	-	0.03	ABNT MB 101
Ponto de anilina	°C	63	84	ABNT MB 299
Ponto de fluidez	°C	-	-39	ABNT MB 820
Ponto de fulgor	°C	140	-	ABNT MB 50
RD - disco	kV	30	-	NBR 6869
RD - VDE	kV	42	-	NBR 10859
RD - a impulso	kV	145	-	ASTM D3300
Sulfatos	-	Ausente	Ausente	NBR 5779
Tend. A evolução gases	uL/min	Negativo	Negativo	ASTM D2300
Tensão interfacial	mN/m	40	-	NBR 6234
Teoor carbono aromático	%	Anotar		ASTM D2140
Teor de DBPC	%massa	-	0.08	NBR 12134
Teor de PCB	ppm	Não detectável		ASTM D4059
Viscosidade 20°C	cST	-	25	ABNT MB 293
Viscosidade 40°C	cST	-	11	ABNT MB 293
Viscosidade 100°C	cST	-	3	ABNT MB 293
Teor de água	ppm	-	35	NBR 10710

5.2 - Especificação para óleo mineral isolante tipo B-PARAFÍNICO

Óleos minerais isolantes parafínicos novos, antes do contato com o equipamento, deverão atender as especificações da resolução da Regulamentação da Agência Nacional do Petróleo - 09/88.

Tabela 4 - Especificação para o óleo tipo B-Parafínico (ANP - 09/88)

Características	Unidades	Mínimo	Máximo	Métodos
Aparência	-	Claro, limpo e isento materiais		Visual
Cloretos	-	Ausente	Ausente	NBR 5779
Cor	-	-	1	MB 351
Densidade 20/4°C	-	0.861	0.900	NBR7148
Enxofre corrosivo	-	Não corrosivo	Não corrosivo	ABNT 899
Estabilidade à oxidação	-			NBR10504
I. neutralização	mgKOH/g óleo	-	0.4	
Borra	%massa	-	0.1	
F. perdas 90°C	%	-	20	
F. perdas 25°C	%	-	0.05	NBR 12133
F. perdas 90°C	%	-	0.4	NBR 12133
F. perdas 100°C	%	-	0.5	NBR 12133
I. neutralização	mgKOH/g óleo	-	0.03	ABNT MB 101
Ponto de anilina	°C	63	84	ABNT MB 299
Ponto de fluidez	°C	-	-39	ABNT MB 820
Ponto de fulgor	°C	140	-	ABNT MB 50
RD - disco	kV	30	-	NBR 6869
RD - VDE	kV	42	-	NBR 10859
RD - a impulso	kV	145	-	ASTM D3300
Sulfatos	-	Ausente	Ausente	NBR 5779
Tend. A evolução gases	uL/min	Negativo	Negativo	ASTM D2300
Tensão interfacial	mN/m	40	-	NBR 6234
Teor carbono aromático	%	Anotar		ASTM D2140
Teor de DBPC	%massa	-	0.08	NBR 12134
Teor de PCB	ppm	Não detectável		ASTM D4059
Viscosidade 20°C	cST	-	25	ABNT MB 293
Viscosidade 40°C	cST	-	11	ABNT MB 293
Viscosidade 100°C	cST	-	3	ABNT MB 293
Teor de água	ppm	-	35	NBR 10710

5.3 - Tabela de valores limites para óleo em uso.

Para óleos minerais isolantes em uso, a CELESC utiliza os seguintes valores referenciais.

Tabela 5 - Especificações de óleos isolantes usados pela CELESC

Características	Classe de tensão <69kV			Classe de tensão >=69kV		
	Bom	Regular	Ruim	Bom	Regular	Ruim
Teor de água (ppm)	<=25	<30 >25	>30	<=20	<25 >20	>25
RD ASTM D877 (kV)	>=32	>30 <32	<30	>=34	>35 <37	<35
RD IEC 156 (kV)	>=42	>40 <42	<40	>=52	>50 <52	<50
FP 25°C (%)	<=0,3	<0,5 >0,3	>0,5	<=0,3	<0,5 >0,3	>0,5
FP 100°C (%)	<=13	<15 >13	>15	<=13	<15 >13	>15
TI (dinas/cm)	>=25	>23 <25	<23	>=25	>23 <25	<23
IN (mgKOH/g óleo)	<=0,15	<0,2 >0,15	>0,2	<=0,15	<0,2 >0,15	>0,2

6 - OBJETIVO GERAL

Determinar a resistência de óleos minerais isolantes à oxidação, sob condições aceleradas de envelhecimento.

6.1 - Objetivos Específicos

a) Realizar os ensaios e determinar teor de borra, índice de neutralização, tensão interfacial e quantificar o DBPC que indicam o envelhecimento do óleo mineral isolante.

b) Correlacionar a diminuição da quantidade de DBPC com o decréscimo da TI e o aumento de IN.

7 - MATERIAIS E MÉTODOS

7.1 - Reagentes e solventes

Os solventes empregados foram: n-heptano (nuclear), tolueno (nuclear), álcool isopropílico (nuclear), acetona (látex A, convencional), éter (nuclear) e água desionizada.

Para determinação do índice de neutralização, referente ao ensaio da estabilidade à oxidação, foi empregado uma mistura de solventes contendo 3 volumes de tolueno e 2 volumes de álcool isopropílico, uma solução alcóolica de hidróxido de potássio $0,1\text{molL}^{-1}$ (solução de titulação) e solução indicadora de p-naftolbenzeína 1,0% (m/v).

Para a determinação do índice de neutralização, referente ao ensaio de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória, foi empregado uma mistura de solventes contendo 1 volume de tolueno e 1 volume de álcool isopropílico, uma solução alcóolica de hidróxido de potássio $0,1\text{molL}^{-1}$ (solução de titulação) e solução indicadora de p-naftolbenzeína 0,5%(m/v).

O óleo mineral isolante tipo A (naftênico) foi fornecido pela CELESC.

O oxigênio com pureza mínima de 99,4% é empregado nos dois ensaios de estabilidade à oxidação.

A solução de biftalato de potássio $0,1\text{molL}^{-1}$ foi utilizado para padronizar a solução alcóolica de hidróxido de potássio $0,1\text{molL}^{-1}$.

7.2 - Equipamentos

O infravermelho Bomen- Hartmam & Braum, MB-série foi empregado para obter os espectros das amostras de óleo envelhecidas e identificar e quantificar o teor de DBPC.

A tensão interfacial do óleo foi obtida com um tensiômetro digital K10 - Kruss.

Sistemas de oxidação do óleo: estabilidade à oxidação, que contém um dispositivo de aquecimento (Art Lab), que compões um banho de aquecimento, um bloco de alumínio e tubos de oxidação (8 tubos de ensaio de vidro de borossilicato) e catalisadores. O de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória é composto por um bloco de aquecimento, que contém óleo de silicone, com quatro bombas rotatórias, quatro recipientes de vidro com tampa e catalisadores.

7.3 - Métodos

O óleo mineral isolante utilizado nos ensaios foi um óleo novo do tipo A (naftênico), com 0,08ppm de DBPC, que é considerado um óleo livre de aditivo, conforme DNC/94.

Para acompanhar o envelhecimento deste óleo mineral isolante foram realizado dois tipos de ensaio:

a) Estabilidade à oxidação realizado conforme a NBR 10504/88, verificar o desempenho do óleo quando submetido à temperatura de 100°C e ao fluxo de oxigênio de 1L/h em presença de catalisador.

b) Estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória realizado conforme ASTM D2112, para verificar o envelhecimento do óleo a partir da medida de DBPC que vai sendo consumido. A amostra foi submetida a temperatura de 140°C, a uma rotação de 100rpm num ângulo de 30° com a horizontal, com oxigênio sob pressão (90 psi a temperatura ambiente) e catalisador de cobre.

7.3.1 - Determinação da estabilidade à oxidação, empregando Art Lab - NBR 10504

O método foi aplicado ao óleo novo, que avaliou a quantidade de borra, produtos ácidos e polares formados.

O grau de oxidação foi estimado determinando-se a quantidade de borra formada, o índice de neutralização e tensão interfacial.

7.3.1.1 - Preparação do catalisador

Deve-se polir o fio de cobre com uma lixa e passar em um tecido seco, que não solte fibras ou um papel de filtro.

Enrolar (305 ± 1) mm do fio polido em espiral 16mm de diâmetro externo e 50mm de comprimento.

Lava-se a espiral com éter etílico, seca-se ao ar e depois mergulha-se no tubo de oxidação já contendo a amostra de óleo.

7.3.1.2 - Envelhecimento da amostra

Transferiu-se $(25,0 \pm 1,0)$ g da amostra de óleo para cada tubo de oxidação.

Colocou-se em cada tubo de oxidação uma espiral do catalisador e colocou-se os tubos de oxidação no dispositivo de aquecimento, previamente estabilizado numa temperatura de $100,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Conectou-se a tubulação de oxigênio aos tubos de oxidação e ajusta-se o fluxo de oxigênio em cada um deles para $1,0 \pm 0,1$ L/h. A figura 4 mostra o equipamento de estabilidade à oxidação.

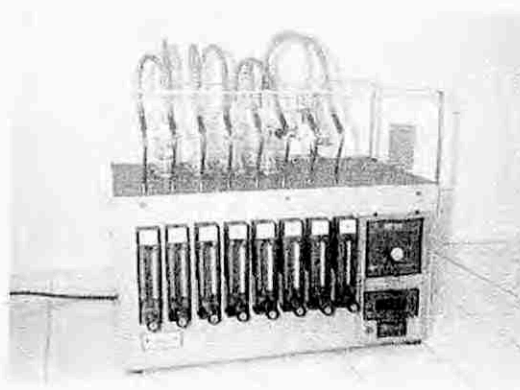


Figura 4 - Equipamento de estabilidade à oxidação

Foram preparadas sete amostra em duplicatas e cada amostra ficou sob ensaio por tempos diferentes (24, 48, 72, 96, 140, 284 e 306 horas).

Este procedimento foi realizado para construir-se uma curva de envelhecimento, efetuando determinações do teor de borra, índice de neutralização e tensão interfacial após os tempos citados.

Após cada tempo citado interrompe-se o fluxo de oxigênio, retira-se os tubos de ensaio do dispositivo de aquecimento e mantendo-os tampados, resfria-se por uma hora à temperatura ambiente e ao abrigo da luz.

7.3.1.3 - Determinação do teor de borra

Para o ensaio de borra foi usado um elemento filtrante com porosidade entre 5 e $15\mu\text{m}$.

Após o resfriamento, citado no item anterior, tomou-se os dois tubos de oxidação e realizou-se em um deles a seguinte operação:

- a) Transferiu-se o óleo oxidado para um erlenmeyer.
- b) Lavou-se o tubo de oxidação, a espiral de catalisador e o tubo de suprimento de oxigênio com cinco porções de n-heptano, transferindo-as para o erlenmeyer que contém o óleo oxidado.
- c) Adicionou-se ao erlenmeyer mais de n-heptano.
- d) Fechou-se o frasco por 24 horas a temperatura de aproximadamente 25°C.
- e) Após o período de repouso, filtrou-se a mistura, utilizando o elemento filtrante, contendo a membrana.
- f) Lavou-se o resíduo da filtração com cinco porções de n-heptano.
- g) Secou-se a membrana numa estufa a 110°C até massa constante, determinou-se com precisão de 0,1mg (a membrana deve ser seca numa estufa a 110°C até massa constante, antes da filtração, para ter certeza que a membrana está seca e conseguir a massa real desta membrana), numa balança analítica.

O teor de borra total foi calculado pela seguinte equação:

$$\% \text{ Borra} = \frac{m_1}{m_a} \times 100$$

Onde: m_1 é a massa de borra recolhida pela membrana (g)

m_a é a massa da amostra (25g).

Este procedimento foi realizado para as sete amostras no término de cada tempo citado, os resultados do teor de borra encontram-se na tabela 6.

7.3.1.4 - Determinação do índice de neutralização (NBR 10504)

Transferiu-se o filtrado obtido no item anterior para um balão volumétrico e avolumou-se com n-heptano. Pipetou-se três alíquotas de 100ml desta solução e acrescentou-se a cada uma 100ml do solvente de titulação e 0,5ml da solução indicadora.

Titulou-se com a solução alcóolica de hidróxido de potássio 0,1 molL⁻¹, empregando uma bureta digital Brinkmann - BRARD - W. GERMANY.

O ponto final da titulação ocorre quando a coloração muda de alaranjado para verde ou verde-castanho.

Efeituou-se uma titulação em branco, utilizando 100ml do solvente de titulação, 100ml de n-heptano e solução indicadora.

O cálculo do índice de neutralização, expresso em mg de KOH por grama de óleo, foi feito a partir da seguinte equação:

$$IN = \frac{(V_2 - V_1) \times 5,61 \times f}{m_i}$$

Onde: V_2 é o volume de titulante, em ml, gasto na titulação da amostra

V_1 é o volume de titulante, em ml, gasto na titulação do branco

m_i é 1/5 da amostra em gramas (m_a)

f é o fator de correção da solução titulante, onde $f = \frac{Vol.teorico}{Vol.gasto}$

Vol.teórico é o volume de hidróxido de potássio alcoólico que deveria ser usado para titular a solução de biftalato de potássio e o Vol.gasto é o volume de hidróxido de potássio alcoólico usado realmente para titular a solução de biftalato de potássio.

$$5,61 = eq.grama \times [KOH]$$

Este procedimento foi realizado para as sete amostras no término de cada tempo, os resultados do índice de neutralização encontram-se na tabela 6.

7.3.1.5 - Medida da tensão interfacial óleo-água (NBR 6234)

7.3.1.5.1 - Medida da tensão superficial da água

No bequer foi colocado 20ml de água deionizada a uma temperatura de 25°C e este foi colocado sobre a plataforma móvel do tensiômetro. A plataforma foi elevada até que o anel ficou imerso na água a uma profundidade máxima de 6mm e no centro do bequer.

Vagarosamente abaixou-se a plataforma até o tensiômetro começar fazer a leitura da tensão superficial da água, que deve ter o valor entre 71 e 72 dinas/cm.

7.3.1.5.2 - Medida da tensão interfacial óleo-água

O óleo oxidado foi adicionado sobre a água (cerca de 20ml). Deixou-se a interface óleo-água em repouso por trinta segundos e abaixou-se a plataforma vagarosamente até o tensiômetro começar fazer a leitura. Anotou-se o valor da tensão interfacial. A cada leitura da tensão interfacial óleo-água, a tensão superficial da água foi medida.

Este procedimento foi realizado para as sete amostras no término de cada tempo, os resultados da tensão interfacial encontram-se na tabela 6.

7.3.2 - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória

O ensaio serve para determinar a estabilidade à oxidação de óleos minerais isolantes novos, contendo DBPC.

O grau de oxidação foi estimado determinando-se o índice de neutralização, tensão interfacial e pela quantificação do DBPC.

7.3.2.1 - Preparação do catalisador

O fio de cobre foi lixado antes do uso e limpo com pano seco para remover residuo de abrasivos. Enrolou-se três metros do fio de cobre em uma espiral, com diâmetro externo de 46mm a 48mm, a espiral deve ter uma altura de 40mm a 42mm, logo após foi colocada em éter etílico e depois inserida no recipiente de vidro.

7.3.2.2 - Execução do ensaio

Transferiu-se 50,0g de amostra óleo para cada recipiente de vidro, colocou-se as espirais e cobre-se cada recipiente de vidro com uma tampa de politetrafluoretileno (PTFE) provida de orifício central. Adicionou-se a bomba 5,0ml da amostra, inseriu-se o disco de PTFE sem orifício e o recipiente da amostra no corpo da bomba.

Aplicou-se uma fina camada de graxa de silicone ao anel de vedação na tampa da bomba e inseriu-se a tampa no corpo da bomba. Encheu-se a bomba com oxigênio à pressão de 620kPa (90 psi) e descarregou-se para a atmosfera (repete-se por 3 vezes) na quarta fecha-se a válvula de entrada.

O banho de aquecimento foi aquecido à uma temperatura de 140°C com um agitador em operação. Colocou-se as bombas nos suportes rotatórios.

Foram preparadas 4 amostras e cada uma ficou sob ensaios por tempos diferentes (30, 60, 90 e 120 minutos). Este procedimento foi realizado para se construir curvas de envelhecimento, efetuando determinações do índice de neutralização, tensão interfacial e quantificação do DBPC. A figura 5 mostra o equipamento de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória.

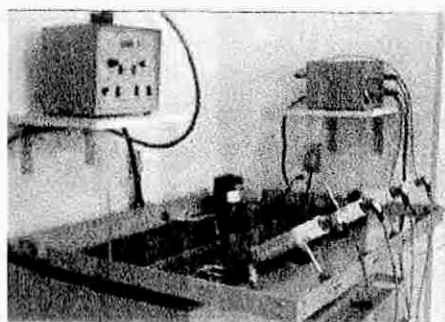


Figura 5 - Equipamento de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória.

7.3.2.3 - Determinação do índice de neutralização, empregando o método da bomba rotatória

Pesou-se cerca de 25,0g de óleo oxidado em um bequer. Transferiu-se 100,0ml do solvente de titulação e 0,50ml da solução indicadora de p-naftolbenzeína e titulou-se imediatamente para neutralizar por completo o solvente, logo em seguida adicionou-se o óleo previamente pesado e titulou-se até o ponto final, que ocorre quando a cor passa de alaranjado para verde ou castanho esverdeado. O cálculo do índice de neutralização foi determinado conforme descrito no item 7.3.1.4.

Este procedimento foi realizado para as quatro amostras, os resultados do índice de neutralização encontram-se na tabela 7.

7.3.2.4 - Medida da tensão interfacial óleo-água

O procedimento foi o mesmo realizado no item 7.3.1.5.

7.3.2.5 - Determinação do teor de DBPC

Primeiramente foi realizado uma corrida sem a célula no espectrofotômetro em seguida encheu-se a célula selada de 0,5mm com o óleo novo (antes de sofrer a oxidação) para garantir que não ocorreu nenhuma contaminação. Logo após encheu-se a célula com a amostra oxidada. A célula foi colocada no espectrofotômetro e obteve-se um espectro entre 3800cm^{-1} e 3400cm^{-1} (frequência de vibração do grupamento OH a 3650cm^{-1} do DBPC).

Os espectros foram corridos em transmitância e depois foram convertidos em absorbância, e para fazer-se a quantificação do DBPC foi usado um software. A quantificação foi feita frente a uma curva de calibração pré-estabelecida.

Este procedimento foi realizado para cada amostra, os resultados da quantificação do DBPC encontram-se na tabela 7. A figura 6 mostra o espectro de infravermelho de cada amostra.

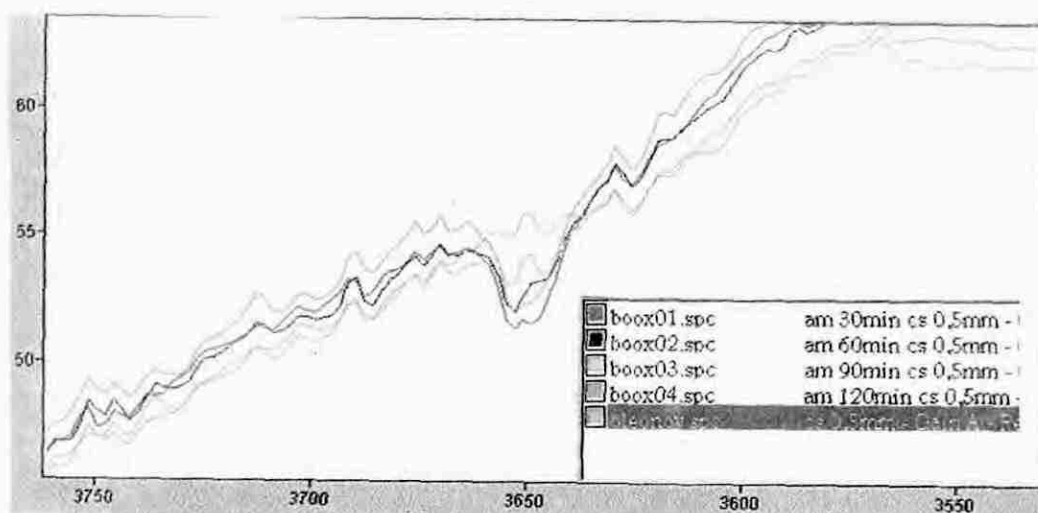


Figura 6 - Espectros de infravermelho das amostras oxidadas.

8 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óleo mineral isolante em serviço está sujeito à deterioração, devido as condições de uso. Este óleo é submetido a reações de oxidação devido a presença de metais, calor, oxigênio, que agem como catalisadores. Como consequência podem ocorrer mudanças de cor, formação de compostos ácidos e, num estágio mais avançado da oxidação, precipitação de borra, que pode prejudicar as propriedades elétricas e de transferência de calor do óleo.

O ensaio de estabilidade à oxidação forneceu dados que constam na tabela 6:

Tabela 6 - TI, IN, Teor de borra a partir do ensaio de estabilidade à oxidação.

Amostra	Tempo de oxidação (horas)	TI (dinas/cm)	IN (mg KOH/g óleo)	Teor de borra (%)
1	24	41,2	0,049	0
2	48	39,7	0,052	0
3	72	37,3	0,042	0
4	96	39,1	0,021	0
5	140	34,9	0,032	0
6	284	30,9	0,052	0
7	306	10,7	2,87	0,254

A partir desta tabela construiu-se os gráficos ilustrados pelas figuras 7 e 8:

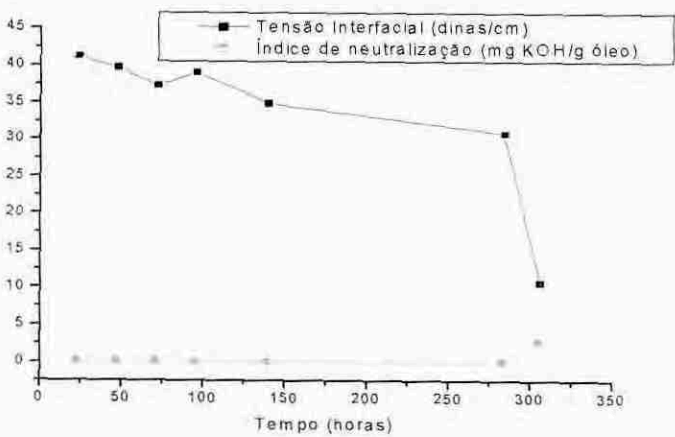


Figura 7 - Avaliação da oxidação através da TI e IN com o tempo de oxidação.

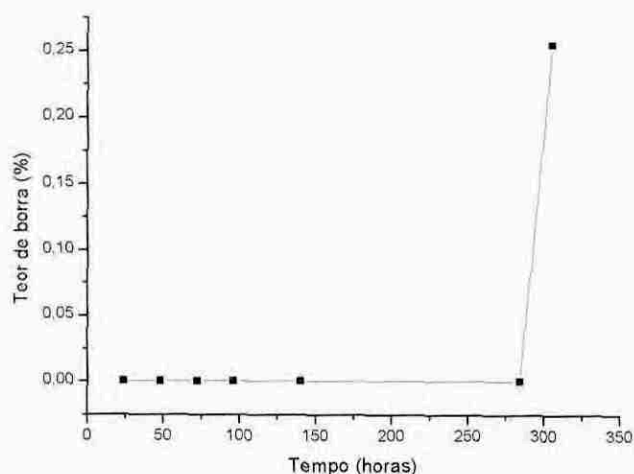


Figura 8 - Avaliação do aumento do teor de borra com o tempo de oxidação.

O ensaio de estabilidade à oxidação (NBR 10504) foi medido através da tendência à formação de borra, produtos ácidos e polares, formados durante um período pré estabelecido de envelhecimento.

A tensão interfacial óleo-água é um ensaio usado para se detectar contaminantes polares solúveis. Esta característica varia muito rapidamente durante os estágios iniciais de envelhecimento, mas tende a se estabilizar quando a deterioração é ainda moderada.

O figura 7 mostra a formação de compostos polares, pelo decréscimo da tensão interfacial. Se a formação de compostos polares aumentam, a interação óleo-água aumenta e a tensão interfacial diminui.

O índice de neutralização de um óleo é a medida dos constituintes ácidos no óleo. Este valor aumenta a medida que o óleo vai oxidando e é utilizado como guia, junto com outros ensaios, para determinar quando o óleo deverá ser substituído ou regenerado. Com base nisso, a figura 7 mostra que o índice de neutralização vai aumentando com o tempo de oxidação a medida que a tensão interfacial diminui, entretanto, a curva do teor de borra permanece constante durante algum tempo, pois o óleo em presença de DBPC oxida numa baixa velocidade, no momento que o óleo não tem mais a presença de aditivos, tende a oxidar rapidamente, como mostra o gráfico 8.

A tabela 7 mostra os dados de TI, IN, Teor de borra pelo método da bomba rotatória:

Tabela7 – TI, IN, Teor de borra pelo método da bomba rotatória.

Amostra	Tempo de oxidação (minutos)	TI (dinas/cm)	IN (mg KOH/g óleo)	Teor de DBPC (ppm)
0	0	39,9	0,005	0,0548
1	30	36,1	0,005	0,0515
2	60	29,7	0,028	0,0447
3	90	26,3	0,053	0,0105
4	120	23,0	0,122	0,0105

A partir desta tabela traçou-se os gráficos ilustrados pelas figuras 9 e 10:

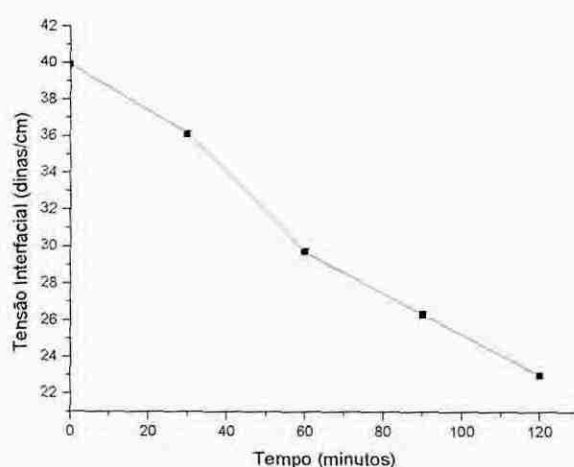


Figura 9 –Avaliação da oxidação através da TI em relação ao tempo de oxidação.

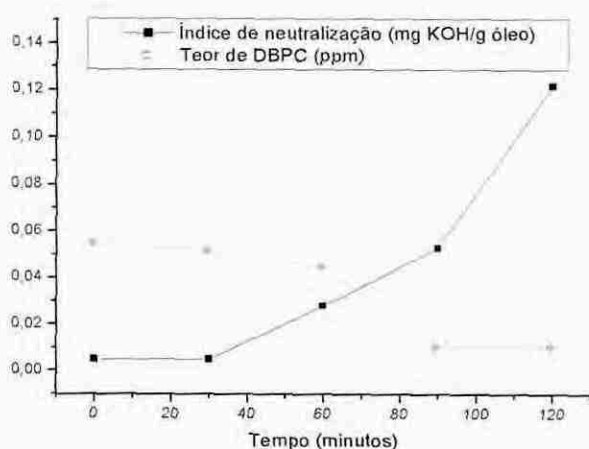


Figura 10 – Avaliação da oxidação através do IN, teor de DBPC em relação ao tempo de oxidação.

A estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória (ASTM d2112) é um ensaio bem mais agressivo que o de estabilidade à oxidação (NBR 10504), pois submete o óleo a uma massa maior de cobre, oxigênio sob pressão, temperatura (140°C) e agitação, facilitando a oxidação em menor tempo.

A figura 9 mostra a deterioração do óleo com o tempo, pois a medida que o inibidor de oxidação (DBPC) vai sendo consumido, os compostos polares vão se formando e a tensão interfacial decresce.

A figura 10 ilustra o aumento o índice de neutralização em relação ao consumo de DBPC e em relação ao tempo, e através dele concluiu-se que o óleo começa a sofrer oxidação a medida que o DBPC foi sendo consumido, sendo que a partir de 90 minutos o processo de oxidação é mais significativo.

A figura 6 mostrou os espectros de infravermelho do óleo novo (curva em lilás) e das amostras oxidadas em diferentes tempos (30, 60, 90, 120 minutos). Através destes espectros pôde-se observar com nitidez o consumo de DBPC entre 3800cm^{-1} e 3400cm^{-1} (banda característica do OH do DBPC em 3650cm^{-1}). A tabela 7 mostra também o decréscimo da concentração (ppm) de DBPC no óleo com o tempo de oxidação.

A seguir mostra-se a figura 11, que ilustra a alteração da cor do óleo a medida que vai sofrendo oxidação (método da bomba rotatória):

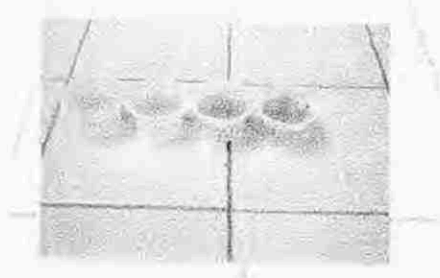


Figura 11 – Alteração da cor do óleo

A alteração da cor, isoladamente não indica a deterioração ou contaminação do óleo, é apenas uma referência.

Enfim, pôde-se observar que os dois ensaios, levam a oxidação do óleo, sendo o método da bomba rotatória mais agressivo em relação a temperatura (140°C) que o de estabilidade à oxidação (100°C), que levou bem mais horas para mostrar a formação nítida de borra, que prova a formação de compostos polares.

9- CONCLUSÃO

O óleo mineral isolante, derivado do petróleo, possui compostos que atuam como inibidores naturais de oxidação. Essa inibição oxidativa pode ser alcançada também pela adição de inibidores sintéticos, como é o caso do DBPC. Esses inibidores, tanto o natural, quanto o sintético, conferem ao óleo um longo tempo de vida útil. Porém em condições normais de operação nos transformadores, o óleo em contato com oxigênio do ar atmosférico, umidade, metais, submetidos à temperatura elevadas, sofre degradação.

Os ensaios realizados em laboratório, foi um tipo de simulação do que acontece nos transformadores. O óleo na presença do catalisador (metal), oxigênio em fluxo ou sob pressão e altas temperatura simulou o envelhecimento precoce do óleo mineral isolante. A oxidação foi percebida através dos ensaios de tensão interfacial (confere a formação dos compostos polares), índice de neutralização (em estágio avançado detecta os compostos ácidos formados), teor de borra (que indica a polimerização dos compostos ácidos) e teor de DBPC (que indica o consumo do inibidor).

Tanto o ensaio da bomba rotatória, quanto o de estabilidade à oxidação comprovaram o envelhecimento do óleo mineral isolante. Fazendo uma comparação entre os dois ensaios, observou-se que o ensaio de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória, teve uma velocidade de oxidação bem maior, por ser um ensaio bem mais agressivo em relação a temperatura (140°C) que o ensaio de estabilidade a oxidação (100°C).

O óleo sob o ensaio de estabilidade à oxidação (100°C) resistiu bem mais tempo (306 horas), que no ensaio de estabilidade à oxidação pelo método da bomba rotatória (140°C) que levou 2 horas para oxidar, como mostra as tabelas 6 e 7.

10 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - ABNT NBR 10576 – Guia para Acompanhamento de Óleo Mineral Isolante de Equipamento Elétricos, 1988.
- 2 - ANP 08/88 – Especificações para óleo mineral isolante tipo A-Naftênico, Regulamentação da Agência Nacional de Petróleo, 1988.
[http://www.anp.gov.br/NXT/gatewav.dll/doc/petróleo/pd4694.doc?fn=document-frame.htm\\$f-templates\\$3.0](http://www.anp.gov.br/NXT/gatewav.dll/doc/petróleo/pd4694.doc?fn=document-frame.htm$f-templates$3.0)
- 3 - ANP 09/94 – Especificação para óleo mineral isolante tipo B-Parafínico, Regulamentação da Agência Nacional de Petróleo.
[http://www.anp.gov.br/NXT/gatewav.dll/doc/petróleo/re0988.doc?fn=document-frame.htm\\$f-templates\\$3.0](http://www.anp.gov.br/NXT/gatewav.dll/doc/petróleo/re0988.doc?fn=document-frame.htm$f-templates$3.0)
- 4 - FERNANDES, P. O. – Líquidos Isolantes – WPA, Apostila, 1992.
- 5 - LIPSHTEIN, R. A. & SHAKHNOVICH, M. I. – Transformer Oil – Jerusalém, Israel Program, for Scientific Translations, 2ª edição, 1970, pág. 29 – 49.
- 6 - MILAN MILASCH – Manutenção de Transformadores em Líquidos Isolantes – Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1984, pág. 94 – 125.
- 7 - WILSON, A. C. M. – Insulating Liquids: Their Uses, Manufacture and Properties – Peter Peregrinus LTD, 1980, pág. 47 – 50.